

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-176433

(43)公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/62

4/62

C

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-362528

(22)出願日

平成9年(1997)12月15日

(71)出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番
1号

(72)発明者 加藤 人士

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6

古河電池株式会社いわき事業所内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池

(57)【要約】

【課題】 急速充放電の要求にあった、現在使用されているものより、さらに優秀な性能を有する電池、特に良好な充放電サイクル寿命特性を有し、内圧の向上とを図った電池を提供する。

【解決手段】 水酸化ニッケルを活物質として用いた正極において、前記極板の厚さ方向に、極板の表面ほど濃度が高くなるようにコバルトの濃度勾配がある正極を有するアルカリ蓄電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを活物質として用いた正極において、前記正極の極板の厚さ方向に、極板の表面ほど濃度が高くなるようにコバルト化合物の濃度勾配がある正極を有するアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル-水素(Ni-MH)蓄電池、ニッケル-カドミウム(Ni-Cd)蓄電池用ニッケル電極、およびこのような電極を組み込んだニッケル系アルカリ蓄電池に関し、さらに詳しくは、充放電サイクル寿命特性の優れ、放電電流が高く、電池内圧の低いアルカリ蓄電池、およびこれに用いられるニッケル電極に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、アルカリ蓄電池であるNi-MH蓄電池やNi-Cd蓄電池などの正極には、亜鉛やコバルトが固溶している水酸化ニッケル粉末を活物質としたニッケル正極が用いられている。そのほか、その中にCo(OH)₂粉末やCoO粉末などのコバルト化合物、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの増粘剤、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの結着剤などが配合されているが、ほとんどの場合、コバルト化合物は前記水酸化ニッケル活物質と一緒に配合されているので、正極の極板の厚さ方向にほぼ均一に分散されて配合されている。ところで、Co(OH)₂粉末やCoO粉末などのコバルト化合物は、アルカリ電解液に一旦溶解し、初期充電時にβ-CoOOHとして析出してNi(OH)₂粉末粒子の表面に導電性ネットワークを形成することにより、ニッケル正極の分極を下げ、活物質の放電容量を高める働きをすることが知られている。しかし、アルカリ蓄電池において、極板の厚さ方向で、電流分布に相違があるため、極板内において、コバルトの必要なところには少なく、必要でないところには多くのコバルトがあることが多く、コバルトの効率的な使われ方がなされていない。

【0003】近年、この種のアルカリ蓄電池は、急速高率充放電の使用が頻繁に行われ、その結果、電極に配合されているコバルト化合物全量がうまく利用されず一部無駄になっていたり、過剰にコバルト化合物が配合されているケースなどが、より頻繁に見られるようになってきた。このことから、従来行われてきたコバルト化合物の水酸化ニッケルへの多量の添加または均一な添加だけでは、近年アルカリ蓄電池に要求されるようになってきた高容量化や急速充放電のための特性を付与するのには限界がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、急速高率充放電の要求に合った、現在使用されているものよりさらに優秀な性能を有する電池、特に良好な充放電サイクル

寿命特性を有し、内圧の向上を図ったアルカリ蓄電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、水酸化ニッケルを活物質として用いた正極において、前記正極の極板の厚さ方向に、極板の表面ほど濃度が高くなるようにコバルト化合物の濃度勾配がある正極を有するアルカリ蓄電池である。

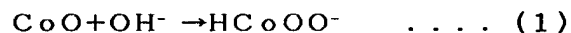
【0006】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上記のように、水酸化ニッケルを活物質として用いた正極において、前記極板の厚さ方向に、極板の表面ほど濃度が高くなるように、コバルトの濃度勾配がある正極を有するアルカリ蓄電池を用いることにより、急速高率充放電の要求に合った、現在使用されているものよりさらに優秀な性能を有する電池、特に良好な充放電サイクル寿命特性および電池内圧の向上を図ったアルカリ蓄電池を提供することが出来ることを見だし、本発明を完成させたものである。

【0007】すなわち、OH⁻、H⁺などのイオンの拡散で言えば、電極表面に近づけば近づくほど、その拡散速度が速くなり電極反応が起こりやすい。その反対に、電極内部に行くほどイオンの拡散速度が遅いため電極反応が起こりにくい。特に、初期充電時にこの傾向が顕著に現れる。さらに加えるに、急速充放電などの高率充放電条件では、反応の起こりやすさの差がより広がり、電極全体としては、不均一な条件になりやすい。

【0008】この対策として、前記したように電極中心から極板の表面に行くに従って、次第にオキシ水酸化コバルト濃度を上げていく手段を取ることににより、コバルトの導電性ネットワークが、電極中心から極板表面に行くにしたがって、次第に多くなり電極反応自体の電子授受の円滑性が図られ(オキシ水酸化コバルトの導電性ネットワークの過不足が生じないようになる。例えば、OH⁻、H⁺などのイオンが多いところで、かつ、電子が多く分布するところでは、オキシ水酸化コバルトの導電性ネットワークが多く分布することにより、また、逆に電子が少なく分布するところでは、前記導電性ネットワークが少なく分布することにより電極反応がスムーズになる)、目標とする電池性能が得られやすくなる。そして、例えば、添加される酸化コバルトの濃度を調整することにより可能になる。

【0009】ちなみに、充電時にペースト状ニッケル極に含有されている2価のコバルト化合物、例えばCoOは下記(1)、(2)式で示される次のような挙動を示す。まず、電解液中のOH⁻との間で、次式：



で示される溶解反応を起こしてコバルト錯イオンとなって溶出する。次いで、上記コバルト錯イオンは、次式：



で示される酸化反応により、オキシ水酸化コバルトとなつてニッケル極のなかに導電性ネットワークを形成する形で電析する。

【0010】一般に、 OH^- 、 H^+ などのイオンが多いところで、かつ、電子が多く分布するところでは、オキシ水酸化コバルトの導電性ネットワークが多く分布するようにすることにより、各部位での反応がスムーズになる。従つて、電極反応自体の電子授受の円滑性が良好となる。換言すれば、オキシ水酸化コバルトのような導電性ネットワークを形成する物質（例えば、酸化コバルト、水酸化コバルト）の濃度を電極表面に近づくほど多くすることにより、電極内の表面付近と内部付近とで反応のバランスが取れ、電極反応が円滑になる。従つて、反応電位が上がらず、酸素ガス発生とか、活物質の脱落が起こりにくくなり、良好な充放電サイクル寿命特性を有し、内圧の向上を図ったアルカリ蓄電池が得られる。

【0011】本発明において、正極に配合される活物質は、水酸化ニッケルであり、その水酸化ニッケルには少なくとも亜鉛および／またはその化合物やコバルトおよび／またはその化合物が存在している。正極に配合される活物質は、粒径が好ましくは $1\sim 200\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\sim 70\mu\text{m}$ の粒状の粉末である。通常、ニッケル正極は、活物質として、亜鉛、コバルトなどが固溶している水酸化ニッケルを、フッ素樹脂などの結着剤およびCMCなどの増粘剤などと混練して充填ペーストを作製し、これを発泡ニッケル多孔質体などの電極基板に充填し、乾燥、圧延などを経て製造されている。

【0012】本発明において、正極の極板の厚さ方向に、極板の表面ほど濃度が高くなるようにコバルトの濃度勾配があるニッケル正極は、例えば以下のように調製する。すなわち、粒径が $1\sim 200\mu\text{m}$ の粒状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末（100重量部）に、結着剤、増粘剤などと共に、平均粒径が $1\sim 30\mu\text{m}$ の粒状の酸化コバルトを量を変化させて配合して、酸化コバルトを $1\sim 15$ 重量部程度含有する複数（N）種類の合剤ペーストを調製する。まず、酸化コバルトを低濃度で含有するペーストを発泡ニッケル基板に充填したのち、基板の両側の側面側から強い熱風を送り乾燥させるとともに、発泡ニッケル基板の両側面およびその近辺の充填物を風圧除去する。ただし、充填物の除去は、ほぼ全体の充填量の前記複数（N）分の1が残るように行う。さらに、残りの合剤ペーストを酸化コバルト濃度の低い順に充填、乾燥および風圧除去を繰り返し、極板の厚さ方向に、極板の表面ほど酸化コバルト濃度が高くなるように、かつ、各層がほぼ同様の厚さになるように、前記複数（N）層の段階的な酸化コバルトの濃度勾配をもつニッケル正極板を得る。本発明におけるニッケル正極としては、上記のようにコバルト濃度を段階的に変化させる以外にも、連続的に変化させたものでもよい。得られたニッケル正極板に存在しているコバルトの平均濃度は、前記 $\text{Ni}(\text{O}$

$\text{H})_2$ 粉末100重量部に対し、 $2\sim 15$ 重量部であり、中でも8重量部程度であることが好ましく、ニッケル正極板表面付近のコバルト濃度は $10\sim 30$ 重量部、中でも20重量部程度が好ましく、ニッケル正極板中心付近のコバルト濃度は $1\sim 5$ 重量部、中でも3重量部程度が好ましい。

【0013】得られたニッケル正極板に対して、続いて、乾燥処理（例えば、 80°C で1時間）を行い、さらにロール圧延を行い、得られた電極板を裁断してシート状ニッケル電極とする。好ましいロール圧延の圧力は 4 ton/cm^2 である。

【0014】本発明において、負極に配合される活物質の例としては、水素吸蔵合金、カドミウムなどが挙げられる。水素吸蔵合金としては、 MmNi_5 （Mmはミッシュメタル）系、 LaNi_5 系（例えば、 $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ ）、 TiNi 系（例えば、 $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}$ ）、 $\text{ZrNi}_2\cdot\text{ZrV}_2$ 系（例えば、 $\text{ZrMn}_{0.6}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{1.2}\cdot\text{Ti}_{17}\text{Zr}_{16}\text{V}_{22}\text{Ni}_{39}\text{Cr}_7$ ）などが現在知られており、それらのいずれも使用することができる。通常、水素吸蔵合金を、 $200\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\sim 55\mu\text{m}$ 程度に機械粉砕し、得られた微細粉末をニッケル粉末などの導電剤、結着剤および増粘剤などと共に均一に混合し、得られたペーストをパンチングニッケルシート（ニッケルメッキした多孔軟鋼板）に塗布して乾燥し、圧延、裁断してシート状電極が製造される。本発明のアルカリ蓄電池の負極として、カドミウムや亜鉛なども用いることができ、従来の方法と同様にして負極を製造することができる。

【0015】電極に用いられる結着剤としては、スチレンブタジエンゴム系ポリマー（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム系ポリマー（NBR）、フッ素ゴム系ポリマーなどのゴム系ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体などや、シリコン系高分子などのシランカップリング剤などがある。

【0016】増粘剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、エチルセルロースのようなセルロース系高分子や、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールのようなグリコール類や、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダのような合成高分子を挙げることができる。さらに、電極を作製するときに導電剤を加える場合には、導電剤として、ニッケル、カーボン、カーボニルニッケルなどを挙げることができる。これらは粉末として配合しても、塗布しても良い。

【0017】セパレータとしては、通常使用されている不織布、微多孔フィルムなどを使用することができ、その材質としては通常使用されているナイロンなどのポリ

アミド、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンなどが挙げられる。

【0018】電解液としては、アルカリ水溶液である水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムの水溶液の単独液または混合液を用いる。好ましいのは、3N以上の水酸化カリウムと0.2~1.0Nの水酸化ナトリウムの混合水溶液、3N以上の水酸化カリウム、0.2~1.0Nの水酸化ナトリウムおよび2N以下の水酸化リチウムの混合水溶液である。ここで、電解質である水酸化カリウム水溶液に水酸化ナトリウムおよび水酸化リチウムを添加するのは、公知のように酸素過電圧を高め、充電受入性を良くするためである。水酸化リチウムは、2Nを超えると、高温、低温時の充電受入性が悪くなるので好ましくない。特に、1N未満がよく、0.5N前後が良好である。

【0019】本発明のニッケル系アルカリ蓄電池は、正極、負極、セパレータ、電解液、封口体、缶などから構成されている。本発明のアルカリ蓄電池の組み立ての一例を挙げると、ニッケル極を正極とし、水素吸蔵合金電極を負極とし、これらの間にセパレータを挟んで極板群とし、これを捲回し、渦巻き状にして円筒の缶体に収容し、ここに比重1.33のKOHを主体とする電解液を注入した後直ちに封口して、ニッケル-水素蓄電池を組み立てることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0021】実施例1

(1) $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末および CoO 粉末の製造
濃度 16mol/dm^3 の CoSO_4 水溶液と濃度 4.5mol/dm^3 の NaOH 水溶液を混合し、その混合液に濃度25重量%のアンモニア水を添加し、全体を、 $\text{pH}11$ 、温度 60°C に保持して攪拌しつつ、約3時間の反応処理を行った。反応生成物は沈殿物として得られ、ろ過後、水洗、乾燥処理を行い、平均粒径が $1\sim30\mu\text{m}$ の粒状の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。次に、得られた $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末を、窒素雰囲気中において温度 600°C で加熱して、平均粒径が $0.8\sim24\mu\text{m}$ の粒状の CoO 粉末を得た。

【0022】(2) ニッケル極

亜鉛5重量%および $\text{Co}1.5$ 重量%が固溶している平均粒径が $1\sim200\mu\text{m}$ の球形の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末100重量部に対して、濃度1.2重量%のカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液37重量部、および前記(1)の CoO 粉末をそれぞれ5重量部および15重量部含む2種類の合剤ペーストを調製した。まず、 CoO を5重量部含有するペーストを目付重量 530g/m^2 、厚み 11mm 、空隙率95%の発泡ニッケル基板に充填したのち、前記充填した基板の両方の側面側から強

い熱風を送り乾燥させるとともに、発泡ニッケル基板の両側面およびその近辺の充填物が固まらないうちに、発泡ニッケルの両側面およびその近辺の充填物を風圧除去した(図1~2参照)。ただし、充填物の除去は、ほぼ全体の充填量の半分となるように行った。その後、 CoO を15重量部含有するペーストをその発泡ニッケル基板に全体の充填量の半分となるように、両側面側から充填し、乾燥し2種類のコバルト濃度を有する、片側で言えば、2層としたのち、 80°C で1時間の乾燥処理を行い、続いて圧力 4ton/cm^2 でロール圧延を行い、得られた電極原板を裁断して、長さ 72mm 、幅 41mm 、厚み 0.5mm のシート状ニッケル電極とした。

【0023】(3) 水素吸蔵合金電極

MmNi_5 (Mmはミッシュメタル)のNiの一部を Co 、 Mn 、 Al などで置換した MmNi_5 系の水素吸蔵合金(組成; $\text{MmNi}_{3.3}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$)を製造し、これを粉砕して 150 メッシュ(タイラー篩)以下の合金粉末とした。イオン交換水 100 部に対し、上記合金粉末 400 部、 $\text{CMC}1$ 部からなる合金スラリーを調整した。直径 0.015mm の開口部が千鳥格子模様をなして、複数穿設されている軟鉄製の厚さ 0.060mm のパンチングメタルシートを用意し、その表面に厚さ $12\mu\text{m}$ のニッケルメッキを施してなるもの(厚さ 0.064mm)を使用した。このパンチングメタルシート(開口率;38%)に上記合金スラリーを塗着し、乾燥、ロール圧延を行い、厚さ 0.4mm に調整した。この電極原板を所定の寸法(縦 $42\text{mm}\times$ 横 108mm)に裁断してシート状負電極とした。

【0024】(4) セパレータの調整

ポリオレフィンの親水化として、以下の操作を行った。
ポリオレフィン系不織布〔商品名:FT-310、日本バイリーン(株)製〕を水洗して付着している非イオン表面活性剤を除去、乾燥したのち、温度 100°C 、濃度95重量%の濃硫酸に30分間浸漬した。次いで、この不織布を流水で十分に洗浄し、温度 80°C で1時間乾燥したのち、濃度1重量%の水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬し、さらに水洗した。別途準備したポリアミド系不織布〔商品名:FT-773、日本バイリーン(株)製〕を水洗、乾燥し、その両面を上記前処理したポリオレフィン系不織布で挟み合せ、圧力 3kg/m^2 をかけながら温度 80°C で乾燥して一体化し、ポリオレフィン系不織布:ポリアミド系不織布が $1:1$ のセパレータを調製した。

(5) 電解液

電解液としては、以下に示すものを用いた。 $\text{NaOH}/0.5\text{N}$ 、 $\text{LiOH}/0.5\text{N}$ 、 $\text{KOH}/6\text{N}$ の水溶液(比重 $=1.33$)

【0025】(6) ニッケル極・水素蓄電池の組み立ておよびその特性

前記(2)記載のペースト式ニッケル電極を正極とし、

前記(3)記載の水素吸蔵合金電極を負極とし、これらの間に前記(4)記載の親水化ポリオレフィン不織布からなるセパレータを挟んで捲回し、渦巻き状の極板群とし、これをニッケルメッキが施されている鋼製の円筒缶に収納し、ここに前記(5)記載の電解液を注入した後直ちに封口して、AAサイズ、定格容量1,300mAhのニッケル-水素蓄電池を組み立てた。その後、室温にて5時間放置した後、0.2Cの電流で定格容量に対し150%の電気量を充電する初充電を行った。その後、室温で16時間放置後、0.2Cの充電を行った。次に、0.2Cで定格容量に対し150%の充電と、0.2Cで電池電圧1Vまでの放電を3サイクル繰り返して初期活性を行った。その後、以下のサイクル寿命テストを行った。各電池20個につき、20℃において、0.5Cの充電電流で150%過充電を行い、1時間の休止後、0.5Cの放電電流で電池電圧が1.0Vになるまでの放電を1サイクルとする充放電サイクルを行った。各ニッケル極における充放電サイクル寿命特性および電池内圧を測定した。その結果を電池20個の平均値として、表1に示した。

【0026】実施例2

実施例1の(1)と同様にC₆₀の濃度の異なる5種類の合剤ペースト(配合比=5、7.5、10、12、

5、15重量部)を調製した。ただし、その合剤ペース*

*ト全体のC₆₀平均配合比は10重量部とした。(1)と同様にこれら合剤ペーストをC₆₀の濃度の低いものから充填し、強熱風乾燥と同時に基板の両方の側面近辺の充填物を除去し、さらに前記合剤ペーストの充填と強熱風乾燥と同時に、両側面近辺の充填物除去を繰り返して、正極板表面に近づくほど、C₆₀の濃度が高くなるように、片側で言えば、5層化した正極板を作成した。以下、実施例1の(3)のアルカリ電解液、(4)のセパレータおよび(5)の負極と組合わせてニッケル-水素蓄電池を作製し、実施例1の(6)と同一の条件で充放電サイクル寿命テストを実施した。テスト結果を表1に示す。

【0027】比較例1

C₆₀を配合比で10重量部含有する1種類の合剤ペーストを用いて、発泡ニッケル基板に充填乾燥した以外は、実施例1の(2)と同様に処理して正極を作製し、以下実施例1の(3)のアルカリ電解液、(4)のセパレータおよび(5)の負極と組合わせてニッケル極-水素蓄電池を作製し、実施例1の(6)と同一の条件で充放電サイクル寿命テストを実施した。テスト結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

実施例・ 比較例 番号	初期放電 容量 (mAh)	充放電サイクル特性 (1,000サイクル後)			
		放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	活物質の 脱落比(*)	電池内圧(**) (kgf/cm ²)
実施例1	1,340	1,139	85	2/3	8.8
実施例2	1,380	1,256	91	1/2	8.2
比較例1	1,300	1,105	80	1	10.3

【0029】*) 活物質の脱落比とは、軟X線透過装置による画像から、目視にて判定したもので、比較例1を基準としたときの値である。

**) 電池内圧(内圧特性試験)は、次に示す条件にて行い、充電の全期間の電池内圧をモニターした。

①充電開始条件: 周囲温度20±2℃中で安定させる。

②充電条件: 1CmAの電流で4.5時間充電する。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、水酸化ニッケルを正極として用いたアルカリ蓄電池の極板において、オキシ水酸化コバルトのような導電性ネットワークを形成する物質(例えば、酸化コバルト、水酸化コバルト)の濃度

※を、極板の厚さ方向に、電極表面に近づくほど高くすることにより、電極の表面側付近と電極の中心付近とで反応のバランスが取れ、電極反応が円滑になる。従って、反応電位が上がらず、酸素ガスの発生とそれによる水素吸蔵合金の酸化とか、活物質の脱落などが起こりにくくなり、アルカリ蓄電池の充放電サイクル寿命特性および内圧の向上が図れる。なお、本発明の蓄電池は、特に電気自動車などの大型用蓄電池に、非常に好適である。

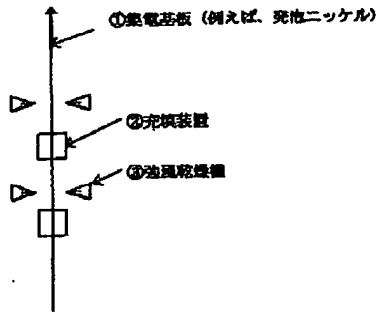
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1において、集電基板に連続的にペーストを充填し、基板の両側面側から熱風乾燥と風圧除去を繰り返す工程の平面概略図である。

【図2】本発明の実施例1において、集電基板である発
泡ニッケルに連続的にペースト充填、熱風乾燥と風圧除

去を繰り返す工程の側面概略図である。

【図1】



【図2】

